

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-096560
(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl. B41M 5/26
G11B 7/24
G11B 7/26

(21)Application number : 2000-289128 (71)Applicant : RICOH CO LTD
(22)Date of filing : 22.09.2000 (72)Inventor : SUZUKI EIKO
ITO KAZUNORI
HARIGAI MASATO
SHIBAKUCHI TAKASHI
YUZURIHARA HAJIME
ONAKI NOBUAKI
TASHIRO HIROKO

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium being suitable for recording at a high linear velocity and also excellent in overwrite characteristics and having a high recording density and high reliability in shelf stability.

SOLUTION: In the optical recording medium utilizing a reversible phase change between an amorphous phase and a crystalline phase brought about by casting a light beam on a recording layer, 90 atomic % or more of all atoms (preferably including Ag and/or Ge at least) constituting the recording layer is expressed by the following formula: $Ge_{\alpha}Sb_{\beta}Te_{\gamma}$ (wherein α , β and γ denote atomic ratios being in the following ranges respectively: $0.01 \leq \alpha \leq 0.1$, $0.60 \leq \beta \leq 0.85$, $\gamma = 1 - \alpha - \beta$).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-96560

(P2002-96560A)

(43)公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データコード ⁸ (参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 1 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7/26	5 3 1 5 D 0 2 9
7/26	5 3 1	B 4 1 M 5/26	X 5 D 1 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-289128(P2000-289128)

(22)出願日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(71)出願人 000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(72)発明者 鈴木 栄子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 伊藤 和典
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(74)代理人 100074505
弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【課題】 高線速記録に適し、オーバーライト特性にも優れ、高記録密度、高保存信頼性の光記録媒体を提供する。

【解決手段】 記録層への光ビーム照射による非晶質相と晶質相との可逆的な相変化を利用した光記録媒体において、該記録層が、それを構成する全原子の90原子%以上が下記式で表されるものからなる（さらに少なくともA_gおよび/又はG_eを含むことが好ましい）ことを特徴とする光記録媒体。

G_a, S_b, T_e,

（式中、 α 、 β 、 γ は原子比率を表し、それぞれ下記の範囲のものである。

$$0.01 \leq \alpha \leq 0.1$$

$$0.60 \leq \beta \leq 0.85$$

$$\gamma = 1 - \alpha - \beta$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】記録層への光ビーム照射による非晶質相と結晶相との可逆的な相変化を利用した光記録媒体において、該記録層が、それを構成する全原子の90原子%以上が下記式で表されるものからなることを特徴とする光記録媒体。

$G_a, S_b, T_e,$

(式中、 α 、 β 、 γ は原子比率を表し、それぞれ下記の範囲のものである。

$$0.01 \leq \alpha \leq 0.1$$

$$0.60 \leq \beta \leq 0.85$$

$$\gamma = 1 - \alpha - \beta$$

【請求項2】前記記録層が、少なくとも A_g および/ G_e を含むことを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】前記記録層が、該記録層を形成する組成の合金ターゲットを用いてスパッタ法により成膜されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の光記録媒体。

【請求項4】前記記録層が、初期結晶化されたものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項5】前記初期結晶化が、レーザービームによる溶融初期化方法または固相初期化方法によるものであることを特徴とする請求項4に記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高線速記録に適した光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体レーザービーム照射により情報の記録・再生及び消去可能な光記録媒体には、熱を利用して磁化の反転を行い記録消去する光磁気記録方式と、結晶と非晶質の可逆的な相変化を利用し記録消去可能な相変化記録方式がある。後者は単一ビームオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系よりも単純であることを特徴とし、コンピューター関連や映像音響に関する記録媒体として応用されている。

【0003】その記録材料として実用化されているものに、 $G_e - S_b - T_e$ 、及び、 $A_g - I_n - S_b - T_e$ 等がある。特に $A_g - I_n - S_b - T_e$ は高感度でアモルファス部分の輪郭が明確であり、高密度記録に適した材料である。そこで本出願人は先にその記録材料として、オーバーライト回数が高く、保存信頼性にも優れた $A_g I_n S_b T_e$ 4元材料からなり、その最適組成比、最適層構成のものを提案した。また、該記録材料に C_r あるいは Z_r を添加することにより保存特性をさらに向上させたものも提案した(特開平11-070738号公報)。

【0004】ところで、相変化記録媒体は、今後、高密

度画像記録への用途が拡大すると予想されるが、そのためには高速オーバーライトを実現する必要があり、結晶化速度の速い記録層材料が必要となってくる。記録材料として上記 $A_g I_n S_b T_e$ 4元材料を用いた光記録媒体においては、 $A_g I_n S_b T_e$ 4元材料の結晶化速度を向上させるためには、 I_n あるいは S_b の配合比を高くすることにより可能である。しかし、 I_n の配合比を高くするとオーバーライトによる劣化が進行しやすくなってしまい、また、 S_b の配合比を高くすると保存信頼性が低下してしまうという弊害を招くという問題を有する。

【0005】また、 $S_b - S_b, T_e$ 、擬2元系は、 S_b, T_e 、近傍に共晶点を有し、この $S_b - S_b, T_e$ 、擬2元系共晶近傍組成の $S_b - T_e$ は、繰り返し記録特性に優れた相変化記録材料である。しかし、非晶質相の安定性が悪く、70°C程度の高温保存信頼性の点で問題がある。そのため、通常は A_g, I_n など結晶化温度を高くして非晶質相の安定化を図る第3元素を1種類以上添加して用いられる。 A_g, I_n には、保存安定性を向上させるだけではなく、 A_g は初期化を容易にし、記録密度を向上するなどの効果、また I_n は記録線速の向上などの効果もある。しかし、それぞれ添加量が多すぎると、オーバーライト特性などに悪影響を及ぼすという問題を有する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、DVD-R OMの再生線速3.44m/sの2倍速以上である7.0m/s以上の高線速記録に適し、オーバーライト特性にも優れた光記録媒体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、特定組成範囲の $G_a S_b T_e$ 、或いはこれに A_g または G_e もしくは A_g と G_e の両方を添加した3元または4元もしくは5元組成を記録層の主成分とすることにより、高線速記録に適し、また、オーバーライト特性、保存特性にも優れる光記録媒体を形成できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明によれば、記録層への光ビーム照射による非晶質相と結晶相との可逆的な相変化を利用した光記録媒体において、該記録層が、それを構成する全原子の90原子%以上が下記式で表されるものからなることを特徴とする光記録媒体が提供される。

$G_a, S_b, T_e,$

(式中、 α 、 β 、 γ は原子比率を表し、それぞれ下記の範囲のものである。

$$0.01 \leq \alpha \leq 0.1$$

$$0.60 \leq \beta \leq 0.85$$

$$\gamma = 1 - \alpha - \beta$$

また、本発明によれば、前記記録層が、少なくとも A_g および/ G_e を含むことを特徴とする上記の光記録

媒体が提供される。また、本発明によれば、前記記録層が、該記録層を形成する組成の合金ターゲットを用いてスパッタ法により成膜されたものであることを特徴とする上記のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。さらに、本発明によれば、前記記録層が、初期結晶化されたものであることを特徴とする上記のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。さらにまた、本発明によれば、前記初期結晶化が、レーザービームによる溶融初期化方法または固相初期化方法によるものであることを特徴とする上記の光記録媒体が提供される。

【0009】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、Sb-Te系光記録材料において、Inの代わりにGaを用いたことにより、Inより少量でも記録線速向上に対する寄与が大きいために、オーバーライト特性に悪影響をもたらさずに記録線速を向上することができる。また、その際にAgやGeも添加することにより、高記録密度かつ高線速記録の効果をさらに向上させ、しかも保存信頼性、オーバーライト特性に優れ、初期化も容易な光記録媒体とすることができる。

【0010】本発明の光記録媒体の記録層は、それを構成する全原子の90原子%（以下、原子比率を原子%で示すときは%と略称する）が下記式で表されるものからなることを特徴とする。

$Ga_{\alpha}Sb_{\beta}Te_{\gamma}$

（式中、 α 、 β 、 γ は原子比率を表し、それぞれ下記の範囲のものである。

$0.01 \leq \alpha \leq 0.1$

$0.60 \leq \beta \leq 0.85$

$\gamma = 1 - \alpha - \beta$

そして、GaはGe-Sb-Teに対して10%以下である。Gaがこれより多くなるとオーバーライト特性が低下する。またSbはGe-Sb-Teに対して60%以上、85%以下である。Sbがこの範囲を外れるとオーバーライト特性が低下し、またSbが85%を超えると、他の添加元素を加えても保存安定性が低下する。

【0011】本発明の光記録媒体の記録層を構成する記録材料は、上記 $Ga_{\alpha}Sb_{\beta}Te_{\gamma}$ （式中、 α 、 β 、 γ は上記した定義のとおりである）にさらにAg、またはGe、もしくはAgとGeを添加することが好ましい。即ち、Agを添加することにより、記録密度を向上させることができる。またGeを添加することにより、保存信頼性を向上させることができる。さらにAgとGeとを添加することにより、記録密度、保存信頼性、オーバーライト特性、初期結晶化時間の短縮等のバランスのとれた優れた光記録媒体が得られる。ただし、Ga-Sb-Teに添加されるAgやGeは、合計で10%より少なくする必要がある。これより多くなると、記録感度、及び、オーバーライト特性の低下を招く。

【0012】本発明の光記録媒体の記録層において、Ga、Sb、Te、Ag、Ge以外に添加しうる元素とし

ては、N、Bi、Si、Sn、Al、In、Se、Cr等が挙げられる。

【0013】本発明の光記録媒体はその記録層を、目的の組成の合金ターゲットを用いてスパッタ法により成膜することにより、目的とする合金組成の記録層を安定して得ることができる。

【0014】また、本発明の光記録媒体は、その記録層を初期結晶化することにより、繰り返し記録性に優れる高密度記録を非晶質マークとして記録可能なものとすることができる。該初期結晶化方法としては、レーザービームによる溶融初期化方法や固相初期化方法が、高密度記録、繰り返し記録の点で好ましい。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明について具体的に説明する。直径12cm、厚さ0.6mm、トラックピッチ0.74μmのグループ付きポリカーボネートディスク基板を高温で脱水処理した後、スパッタにより第1保護層、記録層、第2保護層、反射放熱層を順次成膜した。第1保護層としては $ZnS \cdot SiO_2$ ターゲットを用い、180nm厚さとした。記録層は、所定の組成比の合金ターゲットをアルゴンガス圧 3×10^{-3} torr、RFパワー300mWでスパッタし、膜厚20nmとした。記録層の組成については各実施例に示す。第2保護層は第1保護層と同様、 $ZnS \cdot SiO_2$ ターゲット用い、厚さ20nmとした。反射放熱層としては、Al-Ti合金ターゲットを用い、厚さ120nmとした。さらに、反射放熱層上にアクリル系紫外線硬化樹脂からなる有機保護膜をスピナーによって5~10μmに塗布し、紫外線硬化させた。この面にさらに、直径12cm、厚さ0.6mmのポリカーボネートディスクを接着シートにより貼り合わせ、大口径LDビーム照射により記録層を初期結晶化して光記録媒体とした。記録再生には、波長656nm、NA0.65のピックアップを用いた。記録はパルス変調法を用い、記録データはEFM+変調方式により、各記録層に応じた最適記録線速、最適記録パワーで記録した。記録ストラテジもジッターが最小となるように各々最適化して使用した。再生は全てパワー0.7mW、線速3.5m/sで行い、data to clockジッター、及び反射率を測定した。

【0016】実施例1
記録層組成を $Ga_{\alpha}Sb_{\beta}Te_{\gamma}$ としたディスクの記録特性を評価した。記録密度 $0.300 \mu m/bi t$ で記録線速15m/sまで良好な記録が可能であり、初回記録、及び繰り返し記録1000回後のジッター σ/Tw は共に10%未満という値が得られた。さらに、このディスクを70°C 85%RH環境下で1000時間の保存試験を行った後も初回記録部の劣化はみられなかった。ただし、繰り返し記録1000回行った部分のジッターは12%程度まで上昇していた。

【0017】実施例2

記録層組成を Ag, Ga, Sb, Te としたディスクの記録特性を評価した。記録密度 $0.267 \mu m/bi t$ で記録線速 $17 m/s$ まで良好な記録が可能であり、初回記録、及び繰り返し記録 1000 回後のジッター σ/Tw は共に 10% 未満という値が得られた。さらに、このディスクを $70^\circ C 85\% RH$ 環境下で 1000 時間の保存試験を行った後も初回記録部の劣化はみられなかつた。ただし、繰り返し記録 1000 回行った部分のジッターは 12% 程度まで上昇していた。

【0018】実施例3

記録層組成を Ge, Ga, Sb, Te としたディスクの記録特性を評価した。実施例2と同様に記録密度 $0.267 \mu m/bi t$ で記録線速 $17 m/s$ まで良好な記録が可能であり、初回記録、及び繰り返し記録 1000 回後のジッター σ/Tw は共に 10% 未満という値が得られた。さらに、このディスクを $70^\circ C 85\% RH$ 環境下で 1000 時間の保存試験を行ったところ、初回記録、及び、繰り返し記録 1000 回共に劣化はみられなかつた。また、初期結晶化する際に、実施例2に比較して大口径LDビームの走査線速を $0.5 m/s$ 遅くすることにより均一な反射率が得られた。

【0019】実施例4

記録層組成を Ag, Ge, Ga, Sb, Te としたディスクの記録特性を評価した。実施例2と同様に記録密度 $0.267 \mu m/bi t$ で記録線速 $17 m/s$ まで良好な記録が可能であり、初回記録、及び繰り返し記録 1000 回後のジッター σ/Tw は共に 10% 未満という値が得られた。さらに、このディスクを $70^\circ C 85\% RH$ 環境下で 1000 時間の保存試験を行ったところ、初回記録、及び、繰り返し記録 1000 回共に劣化はみられなかつた。また、このディスクを初期結晶化する際に、実施例1に比較して大口径LDビームの走査線速を $0.2 m/s$ 遅くすることにより、均一な反射率が得られた。

【0020】比較例1

記録層組成は実施例1と同じものを用い、記録層のみをガラス基板にスパッタで成膜し、LDビームとランプアニールによりそれぞれ結晶化させた薄膜を粉末X線回折法で結晶構造を調べた。LDビームにより結晶化した膜は単一の $NaCl$ 構造に近い結晶相によると考えられる回折スペクトルが得られたのに対し、ランプアニールにより結晶化した膜は、単一の結晶相ではなく、 $InSb$ の析出に伴うと推定される六方晶や Sb_2Te_3 の析出に伴うと推定される三方晶の出現がみられ、良好な記録ができなかつた。

【0021】比較例2

記録層組成を Ag, Ge, Ga, Sb, Te 及び、 Ag, Ge, Ga, Sb, Te としたディスクの記録特性を評価した。どちらの場合も初期結晶化後の反射率は均

一ではなく、周内に数カ所、反射率の低い部分がみられた。そこで、パワーを高くしたり、線速を遅くするなど初期化の条件を変えて初期結晶化を試みたが、反射率は均一にはならなかつた。周内に数カ所程度であれば、ジッターで評価する場合にほとんど影響はないが、実際のデータの記録再生を行う場合などは、その部分がエラーとなる可能性があるので好ましくない。記録密度 $0.300 \mu m/bi t$ で、 Ag, Ge, Ga, Sb, Te は記録線速 $15 m/s$ 、 Ag, Ge, Ga, Sb, Te は記録線速 $9 m/s$ まで初回記録はジッターが 9% 以下であった。しかし、どちらの場合もオーバーライトにより急速にジッターが上昇し、 500 回後で 14% 以上に達してしまつた。

【0022】比較例3

記録層組成を Ge, Ga, Sb, Te としたディスクの記録特性を評価した。記録密度 $0.300 \mu m/bi t$ ではどの線速でもジッターは 12% 程度の記録しかできず、このときのモジュレーションも 40% 程度と小さな値であった。 Ga 量が少なく感度不足となつてしまつた。

【0023】比較例4

記録層組成を Ge, Ga, Sb, Te としたディスクの記録特性を評価した。初期結晶化後の反射率は均一ではなく、周内に数カ所、反射率の低い部分がみられた。そこで、パワーを高くしたり、線速を遅くするなど初期化の条件を変えて初期結晶化を試みたが、反射率は均一にはならなかつた。周内に数カ所程度であれば、ジッターで評価する場合にはほとんど影響はないが、実際のデータの記録再生を行う場合などは、その部分がエラーとなる可能性があるのが好ましくない。記録密度 $0.300 \mu m/bi t$ で記録線速 $17 m/s$ まで初回記録はジッターが 9% 以下であった。しかし、繰り返し記録により急速にジッターが上昇し、 300 回後でジッターが 14% 以上に達してしまつた。

【0024】比較例5

記録層組成を Ag, Ga, Sb, Te としたディスクの記録特性を評価した。記録密度 $0.300 \mu m/bi t$ で記録線速 $7 m/s$ まで初回記録はジッターが 9% 以下であった。しかし、オーバーライトにより急速にジッターが上昇し、 1000 回後で 14% 以上に達してしまつた。このディスクを $70^\circ C 85\% RH$ 環境下で 1000 時間の保存試験を行ったところ、モジュレーションは初期の半分程度になっており、ジッターは測定できなかつた。

【0025】比較例6

記録層組成を Ge, Ga, Sb, Te としたディスクの記録特性を評価した。記録密度 $0.300 \mu m/bi t$ ではどの線速でもジッターは 14% 程度の記録しかできなかつた。

【0026】比較例7

記録層組成を $Ag_3In_5Sb_6Te_2$ としたディスクの記録特性を評価した。記録密度 $0.267 \mu m/bit$ で良好な記録が可能な線速は $6 m/s$ であった。そこで、実施例1と同様に $8.5 m/s$ まで記録可能にするために、記録層組成を $Ag_3In_10Sb_6Te_2$ 、 $Ag_3In_5Sb_6Te_2$ としたディスクの評価も行った。前者は初回記録のジッターは 10% 未満であったが、 100 回後は 12% まで上昇してしまった。後者は、初回記録、及び繰り返し記録 1000 回後のジッターは共に 10% 未満であったが、 $70^\circ C 8.5\% RH$ 環境下で 100 時間保存したところ、初回記録部でも 12% まで上昇していた。

【0027】比較例8

記録層を形成する際に所定組成の $Sb-Te$ 合金ターゲット上に、 Sb 、 Ga 、 Ag 、 Ge のチップを載せてスパッタを行った。しかし、所望組成の記録層を得るのは困難であり、安定して同一組成の記録層を形成することはできなかった。

【0028】

* 【発明の効果】本発明の光記録媒体は、その記録層が、それを構成する全原子の 90% 以上が Ag 、 Sb 、 Te 、 (α 、 β 、 γ は前記定義のもの) で表されるものからなることにより、高線速記録が可能で、オーバーライト特性に優れたものである。また、該記録層にさらに Ag および/又は Ge を含有させることにより、記録密度、保存信頼性が優れ、オーバーライト特性、初期結晶化時間の短縮にバランスがとれたものとなる。また、該記録層を目的とする組成の合金ターゲットを用いたスパッタ法により形成することにより上記記録特性、信頼性等に優れた光記録媒体を安定して提供することができる。さらに、上記光記録媒体の記録層を初期結晶化することにより、高密度記録が可能で、繰り返し記録性に優れる、非晶質マーク記録可能な光記録媒体とすることができる。さらにまた、該初期結晶化をレーザービームによる溶融初期化方法又は固相初期化方法により行なうことにより、さらに良好な記録が可能な光記録媒体となる。

*

フロントページの続き

(72)発明者 針谷 真人
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 芝口 孝
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 譲原 肇
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 小名木 伸晃
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 田代 浩子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
F ターム(参考) 2H111 EA04 EA23 FB05 FB09 FB12
FB17 FB21 FB30 GA03 GA11
SD029 JA01
SD121 AA01 EE03 EE09 EE28 GG02
GG07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.